

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-512457

(43) 公表日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 59/00

C 0 8 L 59/00

C 0 8 K 5/13

C 0 8 K 5/13

// (C 0 8 L 59/00
25: 18)

(C 0 8 L 59/00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-511403
(86) (22) 出願日 平成8年(1996)9月6日
(85) 翻訳文提出日 平成10年(1998)3月9日
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 6 / 1 4 3 0 7
(87) 国際公開番号 W O 9 7 / 0 9 3 8 4
(87) 国際公開日 平成9年(1997)3月13日
(31) 優先権主張番号 6 0 / 0 0 3 , 6 4 9
(32) 優先日 1995年9月7日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(31) 優先権主張番号 0 8 / 7 0 8 , 3 8 3
(32) 優先日 1996年9月4日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
アメリカ合衆国 19898 デラウェア州
ウィルミントン マーケット ストリート
1007
(72) 発明者 フレックスマン, エドモンド, アーサー
アメリカ合衆国 19810-1402 デラウェ
ア州 ウィルミントン クレストフィール
ド ロード 10
(72) 発明者 高橋 辰宏
栃木県宇都宮市清原工業団地19番地2 デ
ュボン株式会社 先端技術研究所内
(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強化熱可塑性ポリマー組成物

(57) 【要約】

(a) ポリフェノールで相溶化した1~30重量パーセントの極性強化剤、および(b) 70~99重量パーセントの少なくとも一種の熱可塑性ポリマー(上記に提示した割合は成分(a)および(b)の全重量のみを基準としている)を含有する強化熱可塑性ポリマー組成物。

(2)

【特許請求の範囲】

1. (a) ポリアルキレングリコール、ランダム極性オレフィン、ポリメチルビニルエーテル、ポリエピクロロヒドリン、ニトリルゴム、およびアクリルゴム、から成る群から選ばれる1～30重量パーセントの極性強化剤であって、さらにポリフェノールで相溶化した極性強化剤、および

(b) 70～99重量パーセントの少なくとも一種の熱可塑性ポリマー

(上記に提示した割合は成分(a)および(b)の全重量のみを基準とする)を含有することを特徴とする強化熱可塑性ポリマー組成物。

2. (a) ポリフェノールで相溶化した1～10重量パーセントの極性強化剤、および

(b) 90～99重量パーセントの少なくとも一種の熱可塑性ポリマー

(上記に提示した割合は成分(a)および(b)の全重量のみを基準とする)を含有することを特徴とする請求項1に記載の組成物。

3. 極性強化剤のポリフェノールに対する比が1：1から10：1であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

4. 極性強化剤のポリフェノールに対する比が1：1から2：1であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

5. ポリフェノールがノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、またはフェノール樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

6. 熱可塑性ポリマーが、ポリアセタール、6, 6-ポリアミド、6-ポリアミド、4, 6-ポリアミド、12, 12-ポリアミド、6, 12-ポリアミド、および芳香族のモノマーを含むポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレー

ト、芳香族のポリエステル、液晶ポリマー、ポリシクロヘキサジメチロールテレフタレート、コポリエーテルエステル、ポリフェニレンスルフィド、アクリル系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリスチレン、スチレンコポリマー、スチレンとゴムの混合物およ

(3)

びグラフトコポリマー、ならびにそれらのブレンド物であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

7. ポリアセタールがポリオキシメチレンであることを特徴とする請求項6に記載の組成物。

8. ポリオキシメチレンがホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒドの環状オリゴマーのホモポリマーであることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

9. ポリオキシメチレンが主鎖に少なくとも2つの隣接した炭素原子を持つオキシアルキレン基とホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒドのオリゴマーのコポリマーであることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

10. 請求項1～9のいずれかに記載のポリマー組成物から製造されることを特徴とする成形品。

(4)

【発明の詳細な説明】

強化熱可塑性ポリマー組成物

本出願は、1995年9月7日に出願された米国仮出願第60/003,649号の優先権の利益を主張するものである。

発明の背景

本発明は、強化ポリオキシメチレン（POM）組成物を含む改善された靱性を有する熱可塑性組成物に関するものである。

ポリフェノールは、それらの強い水素結合能力に基づいていろいろな他のポリマーと同様にPOMに混和することが知られている。POMは優れた水素結合の受容体であるが、ナイロンと違って供与体の能力は持たず、ナイロンおよびポリエステルと違って低いレベルの極性しか持たない。すなわち、他のポリマーとの“相溶性”の範囲が制限されている。POMの結晶化度が高いレベルであることによって他の樹脂との相溶性が減少している。

様相の異なる靱性を評価するいくつかの靱性試験がある。ノッチ付アイゾット試験は、確立された亀裂の亀裂生長に対する耐性を評価するものである。引張り伸張および非ノッチ付きアイゾット試験は、亀裂の開始に対する耐性を評価するものである。これらの試験は全て流れの方向を横切って破壊が起こる方法で行われるので、それらは最も強い方向におけるタイプの靱性を評価する傾向がある。商業用途の成形品は他の寸法を有し、しばしば最も弱い方向で破壊が起こる傾向がある。ガードナー衝撃のような落錘試験は、最も脆い方向で破壊する靱性の目安を決定するのに有効である。

発明の要旨

強化熱可塑性ポリマー組成物は、（a）ポリフェノールで相溶化した1～30重量パーセントの極性強化剤、および（b）70～99重量パーセントの少なくとも一種の熱可塑性ポリマーを含有しており、上記に提示した割合は成分（a）および（b）の全重量のみを基準とするものである。

発明の詳細な説明

本発明は、靱性を改善したことを特徴とする熱可塑性ポリマー組成物に関する

(5)

ものである。本発明は、70～99重量パーセントの少なくとも一種の熱可塑性ポリマーおよびポリフェノールで相溶化した1～30重量パーセントの極性強化剤を含む。好適な組成物は、90～99重量パーセントの少なくとも一種の熱可塑性ポリマーおよび1～10重量パーセントのポリフェノールで相溶化した極性強化剤を含む。

ここに用いられるように、“熱可塑性ポリマー”という用語は、熱可塑性的に加工できる樹脂の全てを含む。適当な熱可塑性ポリマーの例は、以降のものを含むがそのような熱可塑性ポリマーに限定はされない。すなわち、例えば、ポリオキシメチレンを含むポリアセタール、6, 6-ポリアミド、6-ポリアミド、4, 6-ポリアミド、12, 12-ポリアミド、6, 12-ポリアミド、および芳香族のモノマーを含むポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、他の芳香族のポリエステル、液晶ポリマー、ポリシクロヘキサジメチロールテレフタレート、コポリエーテルエステル、ポリフェニレンスルフィド、アクリル系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリスチレン、スチレンコポリマー、スチレンをベースにしたポリマーとゴムの混合物およびグラフトコポリマー、ならびにかかる樹脂から成るガラス繊維強化物および耐衝撃改質物を含む。ポリフェニレンオキシドとポリアミドのブレンド物、およびポリカーボネートとポリブチレンテレフタレートのようなこれらのポリマーのブレンド物も本発明において使用するのに適している。

ここに用いられるように“ポリオキシメチレン”という用語は、ホルムアルデ

ヒドまたはホルムアルデヒドの環状オリゴマーのホモポリマー（それらの末端基は、エステル化またはエーテル化によってエンドキャップされている）、およびホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒドの環状オリゴマーと主鎖に少なくとも2つの隣接した炭素原子を持つオキシアルキレン基とのコポリマー（それらのコポリマーの末端基は、ヒドロキシ末端基であってもよく、あるいはエステル化またはエーテル化によってエンドキャップしてもよい）、ならびにホモポリマーお

(6)

よびコポリマーの混合物を含んでいる。

より詳細には、ポリオキシメチレンポリマーは分岐鎖状または直鎖状でもよいが、数平均分子量が10,000~100,000、好適には25,000~90,000、より好適には30,000~70,000、最も好適には35,000~40,000の範囲内である必要がある。ポリオキシメチレンの分子量は、160℃でm-クレゾールを用いたゲル浸透クロマトグラフィーにより慣用的に測定することができ、60および1000 Åの呼称気孔サイズを有するDu Pont社のPSM 2モード・カラムキット(bimodal column kit)を使用した。所望の物理的および加工特性に基づいて、上述よりも高いまたは低い分子量平均を有するポリアセタールを使用することができるけれども、上述のポリアセタール分子量平均が好ましいのは、組成物に熔融ブレンドされる種々の成分がよく混合されることと、かかる組成物から製造された成形品における成形特性および物性が最も望ましい組合せを有することとを最適にバランスさせるためである。

数平均分子量によりポリオキシメチレンを特徴づける替わりに、その熔融流量により特徴づけることもできる。本発明の組成物に使用するのに適しているポリオキシメチレンは、0.1~30グラム/10分の熔融流量(ASTM D-1238の方法Aに従い、1.0mm(オリフィス直径0.0413インチ)を用いる条件Gで測定した)を有する。好適には、本発明の組成物に使用されるポリオキシメチレンの熔融流量は、0.5~10グラム/10分であり、最も好適にはホモポリマーに対して約5グラム/10分、およびコポリマーに対して約9グラム/10分である。

上に示したように、ポリオキシメチレンはホモポリマー、コポリマーまたはそ

れらの混合物のいずれかである。コポリマーはポリオキシメチレン組成物を調製する際に一般に使用される1種以上のコモノマーを含むことができる。より一般的に使用されるコモノマーは、炭素原子数2~12のアルキレンオキシドを含む。コポリマーを選ぶ場合は、コモノマーの量は20重量パーセント以下、好適には15重量パーセント以下、および最も好適には約2重量パーセント以下である。最も好適なコモノマーはエチレンオキシドであり、そして好適なポリオキシメ

(7)

チレンコポリマーは、ホルムアルデヒドとエチレンオキシドのジポリマーであり、そこでのエチレンオキシドの量が約2重量パーセントのものである。

“極性強化剤”という用語は、それらが分散されたマトリックスのエネルギーを吸収しマトリックスを強化することが可能であるような粘弾性を有する軟質ポリマー材料を意味する。それらの実例としては、ポリエチレングリコールおよび他のポリアルキレングリコール、極性-オレフィンマルチポリマー(polar-olefin multipolymer)、ポリメチルビニルエーテル、ポリエピクロロヒドリン、ニトリルゴム、またはアクリルゴムが挙げられる。

“極性”という用語は、強化剤がエーテル、カルボニル、ケトン、エステル、アミド、ハロゲン、ニトリル、チオエーテル、アミンまたはスルホニルのように水素結合に関与できる基を含むことを意味する。

“ポリフェノール”という用語は、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、フェノール樹脂、ビスフェノールまたはビフェノールのようにその分子において1以上のフェノール基を有する化合物を意味する。

“ノボラック樹脂”という用語は、フェノールおよびホルムアルデヒドから成る熱可塑性ポリマーを意味する。

“相溶性”という用語は、ブレンド物の物理的性質が用途に対して許容し得るレベルを下回って低下しないように微分割された状態で分散して存在できることを意味する。

極性オレフィンの例としては、エチレン/ブチルアクリレート/グリシドールメタクリレート (EBAGMA)、エチレン/ブチルアクリレート/一酸化炭素 (EBACO) のようなエチレン共重合体、およびエチレン/メチルアクリレート (EMA、45 wt % / 55 wt %) のように高度に置換されたコポリマーを含む。

実施例

特に言及しない限り、ブレンド物は全て28mmのWerner & Pfleiderer 同時回転(co-rotating)二軸押出機で調製した。スクリュ設計は、高せん断力を発生する2つの堅固な作業区分を有し、そしてバキュームポート(vacuum port)を

(8)

用いた。バレル温度は190℃にセットした。Mn 45,000以下の分子量のPOMについては、押出量を1時間あたり約25ポンドにし、そしてスクリーr.p.m.を200にセットした。高分子量のPOM (Mn 66,000) については過熱を避けるために、r.p.m.を150まで低下し、そして押出量を1時間あたり10ポンドにした。

物理的試験は、曲げ弾性率についてはASTM D790、引張り強さおよび伸びについてはASTM D638 (1分あたり2インチの伸びを与えるためにジョー分離(jaw separation)を使用した)、アイゾットについてはASTM 256を用いて行った。

特に言及しない限り、ノボラックは、約1000のMn、約1600のMw、および81℃のTgを有する熱可塑性フェノールホルムアルデヒド樹脂を使用した。特に示さない限り、パーセントは全て重量パーセントである。

実施例1～7

これらの実施例は、ポリフェノール相溶化剤(compatibilizer)と混和し得る強化剤でPOMを強化することを指したものである。結果は、ノボラックの存在により、POMを強化するPEGの性能がいかに著しく増加したかを証明した。不規則な構造および低分子量であるためにノボラックは非常に脆い固体なので、これは予期しないことであった。これらの実施例について標準的な屈曲板を半分にカットし、アイゾット試験において違いの有無をみた。近位端および遠位端(the near and far ends)を別々に試験して、この場合、遠位端は近位端よりも

僅かに強靱であった。

実施例番号	% POM	% PEG 200,000	%ノボラック	曲げ弾性率 Kpsi	%伸び率	アイゾット 近位端/ 遠位端
1	100	0	0	428	16	1.9/1.8
2	98	2	0	395	21	2.0/2.4
3	96	4	0	375	25	2.0/2.8
4	98	1.5	0.5	403	33	2.1/2.5
5	97	2	1	394	32	1.8/1.9
6	97	2.5	0.5	397	27	1.9/2.2
7	95	4	1	381	29	1.7/2.3

実施例8～9

(9)

予備配合することの効果을これらの実施例で検討した。最初にノボラックをPEGと混合してからPEGをPOMと接触させた。PEGおよびノボラックは、CSI社製の小実験室用回転円板式押出機モデルCS-194 Max Mixing Extruderを用い、150℃でブレンドした。これらの結果が示すように、成分を予備配合することはPOMの靱性に悪影響を与えず、それ故、本発明の範囲内である。

実施例番号	% POM	% 2:1 PEG 200,000/ノボラック	曲げ弾性率 Kpsi	%伸び率	アイソット
8	100	0	414	19	1.6
9	97	3	382	41	1.7

実施例10～21

下記のブレンド物を上述のように調製したところPEGの分子量を変えても、PEG/ノボラックの強化効率にほとんど影響しないことを示した。両方の系列からの対照実験を含めた。

実施例番号	% POM	% PEG	PEG 分子量	% ノボラック	曲げ弾性率 Kpsi	%伸び率	アイソット 近位端/ 遠位端
10	100				425	15	1.6
11	97	2	PEG 3.4K	1	372	36	1.7
12	97	2	PEG 8K	1	395	25	1.5
13	100	0		0	428	16	1.9/1.8
14	97	2	PEG 18.5K	1	390	30	1.9/2.1
15	97	2	PEG 100K	1	389	32	2.0/2.5
16	97	2	PEG 300K	1	392	32	1.8/2.4
17	97	2	PEG 400K	1	400	30	1.9/2.4
18	97	2	PEG 600K	1	403	28	1.6/2.2
19	97	2	PEG 900K	1	403	30	1.8/1.8
20	97	2	PEG 1000K	1	402	27	1.7/2.1
21	97	2	PEG 4000K	1	403	26	1.8/1.9

実施例22～30

以下の実施例は、種々のポリフェノールを使用することができ、かつ本発明に関して所望の結果を達成することができることを証明した。Mnが65,000である高い分子量のPOMも使用することができ、そしてMwが45,000のPOM樹脂よりも著しく高い伸び率を有していた。

(10)

実施例番号	% POM	% PEG 200K	%	ポリフェノール	曲げ弾性率 Kpsi	%伸び率	アイソット
22	100				398	31	2.5
23	98	2			374	27	2.7
24	97	2	1	フェノール-ホルムアルデヒド ノボラック	374	30	2.9
25	97	2	1	フチルフェノール -ホルムアルデヒド ノボラック	354	38	3.0
26	97	2	1	オクチルフェノール -ホルムアルデヒド ノボラック	362	36	3.0
27	97	2	1	ネヴィラック10XL (“フェノール樹脂”)	344	33	2.8
28	97	2	1	ビスフェノールA	356	34	2.9
29	97	2	1	4,4'-ビフェノール	346	33	2.9
30	97	2	1	ポリビニルフェノール	369	35	3.1

実施例 31～34

下記のブレンド物は、先の実施例におけるPOMよりも低い分子量を有する

POM、およびノボラックを伴う分子量200,000のPEGを用いて調製した。ガードナー衝撃は、1/8インチの厚さの円板において1/2インチのドロップハンマー(TUP)を有する8ポンドのウェイトを用いて実施した。これらの結果は、本発明のブレンド物を用いると靱性およびガードナー衝撃が著しく増加することを示した。

実施例番号	%	POM 分子量	% PEG	% ノボラック	曲げ弾性率 Kpsi	%伸び率	アイソット	ガードナー 衝撃 インチ-ポンド
31	100	29,000	0	0	451	7	1.1	28
32	97	29,000	2	1	424	18	1.4	73
33	100	35,000	0	0	442	11	1.4	41
34	97	35,000	2	1	410	20	1.3	99

実施例 35～39

種々の極性オレフィンのターポリマーを用いた一連のブレンドを、28mmの二軸押出機で調製し、そして60℃の成形温度を用いた1.5オンス(oz.)機械において射出成形した。Mnが45,000であるPOMに10%の量のゴムを用いた。

これらの実施例は、ポリフェノールの存在がこれらの極性エチレンターポリマーにおける靱性を改善することを示した。

(11)

実施例番号	%	%	ゴム	%	曲げ弾性率	%伸び率	アイソット
	POM			ノボラック	Kpsi		
35	90	10	EBACO	0	313	28	2.0
36	89	10	EBACO	1	295	42	2.7
37	90	10	EBAGMA	0	311	27	1.3
38	89	10	EBAGMA	1	314	40	2.1
39	89	11	EBAGMA/5	0.5*	308	44	1.7
			%NOV				

*は、ノボラックがEBAGMAに予備配合されたことを示す。

実施例 40～41

P E Gは種々の潜在的な添加剤に関してそう珍しくはない成分であるために、

下記は本発明に対して他の用途を例示している。すなわち、本発明の組成物に使用されるP E Gは、P O M組成物において添加剤の形態で存在していてもよい。58%のシリコン、8.4の親水性／親油性バランス、および華氏65度の凝固点を有するP E G—シリコン流体をブチルフェノールからの1%のノボラックとともに2%使用した。対照に対する結果は以下の通りである。

実施例番号	%	%	%	曲げ弾性率	%伸び率	アイソット
		PEG-シリコン	ノボラック	Kpsi		
40	100			425	15	1.6
41	97	2	1	400	34	1.2

本発明の組成物は、熱可塑性ポリマーおよびポリフェノールで相溶化した極性強化剤に加えて、ポリアセタール成形樹脂に一般に使用されるような他の成分、改質剤、および添加剤を含むことができ、それらは補助安定剤（米国特許第3,960,984号、第4,098,843号、および第4,766,168号に記載されたような）、抗酸化剤、顔料、着色剤、UV安定剤、強化剤、核剤、および充填剤を含む、ということは理解されるべきである。また、若干の顔料および着色剤は、それ自身がポリアセタール組成物の安定性に悪影響を与えることがあることも理解されるべきである。

本発明の組成物は、10ミクロン未満の数平均粒径を有し、そして非溶融性であるかまたは加工の間非溶融性にすることができるポリマー安定剤とポリマーをそのポリマーの融点より高い温度で混合することにより調製でき、混合にはラバーミル、“バンバリー”および“ブラベンダー”ミキサーのような密閉式ミキサー、“コニーダー”のような全体的に加熱されたキャビティを有するかまたは摩

(12)

擦によるシングルまたはマルチブレード密閉式ミキサー、“ファーレル連続ミキサー(Farrel Continuous Mixers)”のようなマルチバレルミキサー、射出成形機、および一軸と二軸の両方、同時回転(co-rotating)とカウンター回転(counter rotating)の両方、噛合と非噛合の両方の押出機のように熱可塑性組成物の調製に慣用的に用いられるいかなる強力混合装置も使用することができる。これらの装置は単独でまたは静的なミキサー、混合トーピードおよび／またはか

かる目的のために設計されたバルブ、ゲート、またはスクリュウのように内圧および／または混合の強さを増加するための種々の装置と組み合わせて用いることができる。押出機が好適である。もちろん、かかる混合は、ポリアセタールの著しい崩壊が生じる温度よりも低い温度で行うべきである。溶融加工後の組成物におけるポリマー安定剤は、10ミクロン未満の数平均粒径を有する。

造形品は、圧縮成形、射出成形、押出成形、吹込成形、溶融紡糸、および熱成形を含むいくつかの一般的方法のいずれかを用い、本発明の組成物から製造することができる。射出成形が好適である。造形品の例としては、シート、型材、棒材、フィルム、フィラメント、繊維、ストラップ、テープチューブ、パイプが挙げられる。かかる造形品は、配向、延伸、ストレッチ、塗布、アニール、塗装、積層、メッキにより後処理することができる。かかる造形品およびそのスクラップは、粉砕し再成形することができる。

本発明の組成物およびそれらから製造された造形品の調製に用いる加工条件には、約170℃～260℃、好適には185℃～240℃、最も好適には200℃～230℃の溶融温度が含まれる。本発明の組成物を射出成形するとき、成形温度は一般に10℃～120℃、好適には10℃～100℃、および最も好適には約50℃～90℃である。

(13)

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1997年6月19日

【補正内容】

極性強化剤のポリフェノールに対する割合は1:1から10:1である。好適な組成物では、この割合は1:1から2:1である。

実施例

特に言及しない限り、ブレンド物は全て28mmのWerner & Pfleiderer 同時回転(co-rotating)二軸押出機で調製した。スクリー設計は、高せん断力を発生する2つの堅固な作業区分を有し、そしてバキュームポート(vacuum port)を用いた。バレル温度は190℃にセットした。Mn 45,000以下の分子量のPOMについては、押出量を1時間あたり約25ポンド(11.34 kg/hr)にし、そしてスクリーr.p.m.を200にセットした。高分子量のPOM(Mn 66,000)については過熱を避けるために、r.p.m.を150まで低下し、そして押出量を1時間あたり10ポンド(4.53 kg/hr)にした。

物理的試験は、曲げ弾性率についてはASTM D790、引張り強さおよび伸びについてはASTM D638(1分あたり2インチ(5.08 cm/min)の伸びを与えるためにジョー分離(jaw separation)を使用した)、アイゾットについてはASTM D256を用いて行った。

特に言及しない限り、ノボラックは、約1000のMn、約1600のMw、および81℃のTgを有する熱可塑性フェノール-ホルムアルデヒド樹脂を使用した。特に示さない限り、パーセントは全て重量パーセントである。

実施例1~7

これらの実施例は、ポリフェノール相溶化剤(compatibilizer)と混和し得る強化剤でPOMを強化することを指したものである。結果は、ノボラックの存在により、POMを強化するPEGの性能がいかに著しく増加したかを証明した。不規則な構造および低分子量であるためにノボラックは非常に脆い固体なので、こ

れは予期しないことであった。これらの実施例について標準的な屈曲板を半分にかットし、アイゾット試験において違いの有無をみた。近位端および遠位端(the

(14)

near and far ends)を別々に試験して、この場合、遠位端は近位端よりも僅かに強靱であった。

実施例番号	% POM	% PEG 200,000	%ノボラック	曲げ弾性率 Kpsi	%伸び率	アイソット 近位端/ 遠位端
1	100	0	0	428	16	1.9/1.8
2	98	2	0	395	21	2.0/2.4
3	96	4	0	375	25	2.0/2.8
4	98	1.5	0.5	403	33	2.1/2.5
5	97	2	1	394	32	1.8/1.9
6	97	2.5	0.5	397	27	1.9/2.2
7	95	4	1	381	29	1.7/2.3

(15)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC7/US 96/14307

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08L59/00 C08K5/13 // (C08L59/00, C08L25:18), (C08L59/00, C08L61:04), (C08L59/00, C08L73:00), (C08L59/00, C08L23:08), (C08L59/00, C08L33:10), (C08L59/00, C08L71:00) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08L C08K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 033 168 A (TENNECO) 15 June 1966 see claim 1 ---	1
X	US 3 382 293 A (PRICE MARTIN B) 7 May 1968 see abstract; claims 1-6; example 1 ---	1
X	US 5 210 137 A (MACHADO JOSEPH M) 11 May 1993 see column 1, line 62 - line 66; claim 1 -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 December 1996		Date of mailing of the international search report 20.12.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Stienon, P

(16)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 96/14307

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-1033168		DE-B- 1242363 US-A- 3204014	31-08-65
US-A-3382293	07-05-68	BE-A- 628291 CH-A- 412324 DE-A- 1494982 FR-A- 1346867 GB-A- 1029574 NL-A- 288875 SE-B- 326563	10-04-69 20-03-64 27-07-70
US-A-5210137	11-05-93	NONE	

(17)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	F I
C 0 8 L 61:04)		
(C 0 8 L 59/00		
73:00)		
(C 0 8 L 59/00		
23:08)		
(C 0 8 L 59/00		
33:10)		
(C 0 8 L 59/00		
71:00)		

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L
U, MC, NL, PT, SE), CA, JP.

(72) 発明者 小林 俊一
 栃木県宇都宮市清原工業団地19番地2 デ
 ュボン株式会社 中央技術研究所内